(19)日本國特許 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-79418 (P2001-79418A)

(43)公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(51) Int.Cl.7		識別部:号		FΙ					ŕ	-73-ド(参考)
B 0 1 J	31/06			B 0	1 J	31/06			M	4 D 0 1.7
B01D	15/00			B 0	1 D	15/00			K	4G069
	15/08					15/08				4 J 0 1 1
C08F	2/00			C 0	8 F	2/00			В	4 J 1 0 0
	2/02					2/02				
			審查請求	未請求	請又	R項の数11	OL	(全 6	頁)	最終頁に続く

	審查請求	未補求	請求項	の数	OL	(全	6	頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平11-264454	(71)	出願人	00000	3986 比学工業	株式	会社		
(22) 計順日	平成11年9月17日(1999.9.17)		発明者 発明者	竹内 広島市 松井	俊文 市安佐南 淳	区大	嫁西	6-1	「目 7 番地 1 0-1-202 9-1-501

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び酸ポリマーの製造法並びに使用法

(57)【要約】

【課題】 トリアジン化合物の分解触媒ポリマー及び該 ポリマーの製造法並びに使用法を提供。

【解決手段】 プロトン遊離基を有するプレポリマーの 共存下、一般式(1)

【化11

(式中、Xはハロゲン原子、C1-5アルキルチオ基、モ ノC:--Fアルキルアミノ基又はアミノ基を意味し、R1及 びR2はそれぞれ独立にC1-5アルキル基を意味する。) で表されるトリアジン化合物を鋳型として、鋳型重合法 により合成することを特徴とするトリアジン化合物の分 解触媒ポリマー及び該分解触媒の製造法並びに使用法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン遊離基を有するプレポリマーの 共存下、一般式(1)

【化1】

(式中、Xはハロゲン原子、C1-5アルキルチオ基、モ ノC.。アルキルアミノ基又はアミノ基を意味し、R1及 びR²はそれぞれ独立にC₁₋₅アルキル基を意味する。) で表されるトリアジン化合物を鋳型として、鋳型重合法 により合成することを特徴とするトリアジン化合物の分 解触媒ポリマー

【請求項2】Xがハロゲン原子であるトリアジン化合物 を鋳型とする請求項1記載の分解触媒ポリマー 【請求項3】プロトン遊離基がSO。Hであるプレボリ

マーを用いる請求項1記載の分解触媒ポリマー 【請求項4】プロトン遊離基を有するプレポリマーが、

メタクリル酸スルホC2-8アルキルエステルである請求 項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマー

【請求項5】トリアジン化合物がアトラジン、プロパジ ン、シマジン、アメトリン又はイルガロールである請求 項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマー

【請求項6】鋳型重合法が塊状重合法である請求項1又 は請求項2記載の分解触媒ポリマーの製造法

【請求項7】鋳型重合法が懸濁重合法である請求項1又 は請求項2記載の分解触媒ポリマーの製造法

【請求項8】トリアジン化合物がアトラジン、プロパジ ン、シマジン、アメトリン又はイルガロールである請求 項6又は請求項7記載の分解触媒ポリマーの製造法

【請求項9】トリアジン化合物がアトラジン、プロパジ ン、シマジン、アメトリン又はイルガロールである請求 項1又は請求項2記載の分解触媒ポリマーを用いたトリ アジン化合物の分解法

【請求項10】請求項1又は請求項2記載の分解帷媒ボ リマーを溶液に懸濁して用いることを特徴とするトリア ジン化合物の分解法

【請求項11】請求項1又は請求項2記載の分解触媒ポ リマーをカラムに充填して用いることを特徴とするトリ アジン化合物の分解法

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、環境中に放出さ 河川、湖水並びに地下水等の汚染が懸念されるトリ アジン系農薬及びトリアジン系殺牛物剤等のトリアジン 化合物を簡便且つ迅速に分解するために、該化合物又は 該化合物に類似の化合物を鋳型(テンプレート)とし、 プロトン遊離基を有するプレポリマー共存下、鋳型重合 (モレキュラーインプリンティング) 法により合成した 鋳型ボリマーを、該化合物の分解触媒ポリマーとして使 用する。該化合物の分解触媒ポリマー及びその製造法並 びにその使用法に関する。

[0002]

【従来の技術】現在、環境中のトリアジン系農薬の分析 前処理(選択的抽出及び濃縮)法として、特開平10-239293号公都に 鋳型ポリマーを用いた当該農薬 の間相補出法が報告されている。また、分析化学、第6 7巻、4404頁〔1995年〕には、固相抽出法の基礎的 **な原理が開示されている。しかしながら、結型ボリマー** を用い、選択的にトリアジン系農薬及びトリアジン系殺 生物剤等のトリアジン化合物を捕捉、保持し、且つ鋳型 ポリマーの分解触媒能により該化合物を分解せしめる分 解触媒ポリマーに関する報告例はない。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】上述特許公報に記載の 固相抽出法は、トリアジン系農薬及びトリアジン系殺生 物剤の分析前処理法として優れている。しかし、上述特 許公報には、鋳型ポリマーに反応性や機能性を付与する 試みは記載されておらず、又その可能性についても言及 されていない。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意努力 検討した結果、トリアジン系農薬若しくはトリアジン系 殺生物剤等のトリアジン化合物又は該化合物に類似の化 合物を鋳型 (テンプレート)とし、プロトン游離基を有 するプレポリマー共存下、鋳型重合(モレキュラーイン プリンティング) 法により合成した鋳型重合法ポリマー が、該化合物を選択的に捕捉、保持し、且つ当該ポリマ 一上で該化合物の分解を促進する分解触媒ポリマーとな ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は、プロトン遊離基を有する プレポリマーの共存下 一般式(1)

[0006]

【化2】

【0007】(式中、Xはハロゲン原子、C1==アルキ ルチオ基、モノC1-8アルキルアミノ基又はアミノ基を 意味し、R1及びR2はそれぞれ独立にC1-5アルキル基 を意味する。) で表されるトリアジン化合物を鋳型とし て、鋳型重合法により合成することを特徴とするトリア ジン化合物の分解触媒ポリマー及び該分解触媒の製造法 並びに使用法に関するものである。

【0008】一般式(1)において示される各置換基を 具体的に説明する。

【0009】尚、本明細書中「n」はノルマルを、「i」 はイソを、「s」はセカンダリーを、「t」はターシャリ ーを 「neo」はネオを意味する。

【0010】C1-5アルキルチオ基としては、メチルチ

オ、エチルチオ、n-プロビルチオ、i-プロビルチオ、シ クロプロビルチオ、n-プチルチオ、i-ブチルチオ、8-ブ チルチオ、t-ブチルチオ、n-ベンチルチオ、2-ベンチル チオ、3-ベンチルチオ、i-ベンチルチオ、10-ベンチル チオ、b-ベンチルチオ、i-ベンチルクコプロビルチオ、 2-メチルンクロプロビルチオ、シクロブチルチオ及びシ クロペンチルチオ等が解析られる。

【0011】モノC₁₋、アルキルアミノ基としては、メ チルアミノ、エチルアミノ、ロプロビルアミノ、ロブロ ビルアミノ、シクロプロビルアミノ、ロブチルアミノ、 ロブチルアミノ、シブチルアミノ、ロブチルアミノ、ロ ベンチルアミノ、2ペンチルアミノ、ロペンチルアミノ、レベンチ ルアミノ、1-ベンチルアミノ、セペンチ ルアミノ、1-メチルシクロプロビルアミノ、2-メチルシ クロプロビルアミノ、シクロブチルアミノ及びシクロペ ンチルアミノ等が挙げられる。

【0012】 C_{1-5} アルキル基としては、メチル、エチル、n-プロビル、i-プロビル、2クロプロビル、n-ブキル、i-ブチル、5-ブチル、1-ベンチル、2-ベンチル、3-ベンチル、1-ベンチル、1-ベンチル、1-ベンチル、1-ベンチル、1-ベンチル、1-ベンチル、1-ズーバーングロプロビル、1-ズーバーングロブロビル、1-ズーバーングロブロビル、1-ズーバーングログログログンチル等が挙げられ 1

【0013】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。

【0014】次に本明細書中に用いられている語句について説明する。

【0015】プロトン道離基とは、プロトンを遊離しう る酸性基を意味し、CO2H、PO3H2、SO3H及びSO2H等が挙げられる。又、酸性基の酸性度が高くなる 程、反応性が高くなるため、SO3H等の酸性度の高い 基が毎ましい。

【0016】鋳型重合法(モレキュラーインプリンティング法)とは、ある化合物を認識するポリマーを得る目的で、アレホリマー(ポリマーの原料)。希釈例(溶剤)、架縞剤等の混合液中に認識対象化合物を鋳型として添加したものを重合反応溶液とし、これを加熱吸いは、紫外光照射する事により重合させてポリマー(鋳型ポリマー)を得る千法を資味する。

【0017】塊状重合法とは、鋳型重合を反応容器中 (例えばガラス製試験管)において行い、塊状の鋳型ボ リマーを得る手法を意味する。

【0018】懸濁重合法とは、鈍型重合における重合反 応溶液を水成いは重合反反溶液と混じり合わない適当な 溶媒中に分散させ、操件することにより重合反応溶液を 溶液하状に保らながら加熱或いは紫外線照射する事によ り、球状の糖型ホリマーを得る手法を意味する。

[0019]

【発明の実施の形態】本発明におけるトリアジン系農薬 又はトリアジン系殺生物剤等のトリアジン化合物として は、ショート・レビュー・オブ・ハービィサイド(Short Review of Herbicide、保土各化学(株) 編集) 成いは シブヤ・インデックス[クミアイ化学(株) 編集) に収録 された化合物等を挙げることができる。 【0020】 トリアジン系集楽としては、シマジン(s

imazine) アトラジン (atrazine) ノラジン (norazine)、プロパジン (prop azine). トリエタジン (trietazin e)、イバジン(ipazine)、クロラジン(ch lorazine)、セブチラジン(sebuthyl azine)、テルブチラジン(terbuthyla zine)、シアナジン (cyanazine)、プロ シアジン (procyazine)、メソプラジン (m esoprazine)、シメトン(simeton e)、イパトン (ipatone)、メトメトン (me thometon)、アトラトン(atraton e)、セクブメトン (secbumeton)、プロメ トン (prometone). シメトリン (simet ryne)、アメトリン (ametryn)、プロメト リン (prometryne)、シアナトリン (cya natryn)、タルプトリン(terbutry n)、メトプロトリン (methoprotryn e)、MPMT、ジメタメトリン (dimethame tryn)、デスメトリン(desmetryne)、 ジプロペトリン (dipropetryn). テルブメ

ジプロペトリン (dipropetryn)、デルブメ トン (terbumeton)、アジプロトリン (az iprotryne)、エグリナジン (eglinaz ine)及びプログリナジン (proglinazin e)等が挙げられる。

【0021】トリアジン系殺生物剤としては、イルガロール (irgarol)等が挙げられる。

【0022】以下、本発明の分解触媒ポリマーの製造法 を説明する。

【0023】本発明の、トリアジン化合物を熱死とする、トリアジン系農薬又はトリアジン系農生物消等のトリアジン化合物の分解脱媒ボリマーの合成法は、トリアジン化合物を頻型として用いる事、及び分解解媒能を有る(プロトン漁業基を有する)アレポリマーを、基軸プレポリマーに対し一定の比率で加える事以外は、通常のポリマー合成用の原料、資材及び重合条件を採用することができる。

【0024】 塊状重合法により製造する場合は、誘型分 夫、基軸プレポリマー、分解触媒能を有する(プロトン 遊離基を有する)プレポリマー、架橋利及びラジカル開 始利等を適当な溶剤に溶解した後、集外線等で、重合さ せることにより達成される。

【0025】基軸プレポリマーとしては、トリアジン化 合物と親和性のある盲能基を有するアレポリマーを挙げ るとができる。基軸プレポリマーの具体例としては、 メタクリル酸、ジスタクリル酸エチレングリコール、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸等を挙げることができる。 基軸アレボリマーは、単独又は二種以上を混合して用いることができ、その混合比率は任弦に設定できる。 基軸アレボリマーの使用量は、鋳型分子に対して0~100当業、好ましくは、0~20当量の範囲であった。

【00261分解触媒能を有する(プロトン演劇基を有 する) アルボリマーは、SO。Hの様本酸性度の高い基 を有するアルボリマーであれば特に限定はしないが、具 体例として、メタクリル酸スルホC₂。アルキルエステ ル等を挙げることができ、メタクリル酸 2 - スルホエス ルエステル (SBM) 等が野ましい。分解検験を有する (プロトン道舗基を有する) アレボリマーの使用量は、 誘型分下に対して1~100当量、好ましくは、1~2 0当室の範囲である。

【0027】案情剤は、架橋してボリマーを生成するものであれば特に限定はしないが、トリアクリル酸トリメトロールプロバン、トリアクリル酸ハメリトール、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸1、6一ペキサンジオール、ジメタクリル酸1、4一ブタンジオール。ジンオール及びジメタクリル酸1、6一ペキサンジオールなびジメタクリル酸ま、トロール学が挙げられ、好ましくは、ジメタクリル酸エチレングリコールが挙げられる。架橋 初の使用量は、練型分子に対して5~500量、 好ましくは、10~1000量の範囲である。

【0028】ラジカル開始解は、ラジカルを生成しうる ものであれば特に限定はしないが、過酸化ヘンプイル及 びヒーBuのOH等の過酸化物症びにアンピスジメチル パレロニトリル及びアンビスイソブチロニトリル等のア ゾ化合物帯が挙げられ、好ましくは、アンドとおりが挙げ られ、更に好ましくは、アンビスイソブチロニトリル等 が挙げられる。ラジカル開始網の使用量は、触媒量以上 であれば特に限定はしないが、鋳型分子に対して0.1 ~1.0当量、好ましくは、0.3~0.5当量以上用 いれば完分である。

【0029】溶剤は、上記のボリマー原料を溶解するものであれば特に限定はしないが、1,2一ジクロルエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒が好ましく、特にクロロホルムが好ましい。

- 【0030】反応温度は、-20~70℃の範囲であ り、好ましくは0~50℃の範囲が挙げられる。
- 【0031】反応時間は、反応温度によって変化するが、たとえば反応温度が5℃の場合、5~20時間、好ましくは、10~15時間以上反応させれば充分である。
- 【0032】懸濁重合法により製造する場合は、鋳型分子、基軸プレポリマー、分解触媒能を有する(プロトン遊離基を有する)プレポリマー、架橋剤、分散を安定化

させる安定剤及びラジカル開始剤等を適当な溶剤に溶解 した後、溶液を水に懸濁させ加熱撹拌を行い、重合させ ることにより達成される。

【0033】基軸プレボリマー、分解触媒能を有する (プロトン遊離基を有する)プレボリマー、架橋剤、ラ ジカル開始剤及び溶剤に関しては、塊状重合法と同様の 条件を採用することができる。

【0034】分散を安定化させる安定網は、アレボリマーを含む溶液が、水中で分散した小湾の形態とることを変能をせるあのであれば、特に限定はしたいが、ゼラチン、トラガカントゴム、デンアン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ボリビニルアルコール及びポリアリル酸塩等が挙げられ、新ましくは、ボリビニルアルコールが挙げられる。安定剤の使用量は、溶液の分散化を安定化させる範囲であれば、特に限定はしたい。

【0035】機構速度は、溶液の分散を安定化させる範囲であれば特に限定はしないが、100~500rpmの範囲、好ましくは、200~400rpmの範囲である。

【0036】反応温度は、30~80℃の範囲であり、 好ましくは、40~60℃の範囲が挙げられる。

【0037】反応時間は、反応温度によって変化するが、たとえば反応温度が50℃の場合、3~15時間、 好ましくは、4~10時間以上反応させれば充分であ

【0038】製造した、トリアジン化合物を鋳型とする、トリアジン系農業双はトリアジン系設性制御等のト リアジン化合物の分解触媒ポリマーは、壊れ蛋合法により製造したポリマーの場合は、すり潰し、ふるいにかけることにより、又、懸濁蛋合法により製造したポリマーの場合は、よるいにかけることにより、所望の粒径を有するボリマー機子にすることができる。

【0039】得られた粒子状のポリマーを、メタノール、酢酸又はメタノール一節酸混合溶液で洗浄すること により、鋳型分子をポリマー内から除去することができっ

【0040】本発明のトリアジン化合物を鋳型とするト リアジン系農薬及びトリアジン系設土物用等のトリアジ い化合物の分解触様ポリマーは溶液に懸濁して、或いは カラム等に充填して用いることができる。

【0041】本発明のトリアジン系農薬及びトリアジン 系農業を納めの解験はポリマーは、極性溶薬中で使用することができる。当該分解機嫌ポリマーは、極性溶媒中、選択的にトリアジン系農薬及び工業用設生物剤を補能化、より、当該農薬及び工業用設生物剤に対する溶媒介子の水積置反応が促進され、分解反応が進行する。

【実施例】以下、実施例及び参考例を挙げて本発明を更

に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】実施例1〔塊状重合法によるアトラジンを 鋳型とする分解触媒ボリマー(ボリマー(1))の合 成1

クロロホルム25mL中に、アトラジン360ms、メタクリル酸287ms、メタクリル酸287ms、メタクリル酸2十元ルホエチルルエステル648ms、ジメタクリル酸エチレングリコール9.35g及びアゾビスイソブチロニトリル120msを溶解させ、空素がスをパブリングした。その後、ガラス製シンける試験管に移し、5でで12mmを外線を照射して重合させることにより、アトラジンを鋳型とする分解機球ボリマー(ボリマー(1))を規模のボリマーとして得た。

【0044】参考例11地球重合法による鋳型分子を用 いないブランクボリマー(ボリマー(2))の合成) 鋳型分子であるアトラジンを用いない以がは、実施例1 と同様か採件を行い、鉄型分子を用いないブランクボリ マー(ボリマー(2))を推めかポリマーとして得た。 【0045】参考例2(地状重合法によるプロトン造雑 基を有するアレボリマーを用いない鋳型ボリマー(ボリ マー(3))の合成)

メタクリル酸2ースルホエチルエステルの代わりに、メ タクリル酸576mgを用いた以外は、実施例1と同様 の操作を行い、プロトン遊離基を有するプレボリマーを 用いない銃型ポリマー(ポリマー(3))を塊状のボリ マーとして得た。 【0046】参考例3 [塊状重合法による鋳型分子及び プロトン遊離基を有するプレポリマーを用いないブラン クポリマー(ポリマー(4))の合成]

第聖分子であるアトラジンを用いず、又、メタクリル酸2
2-スルホエチルエステルの代わりに、メタクリル酸5
76 mgを用いた以外は、実施例1と同様の発作を行い、鋳型分子及びプロトン遊離基を有するアレポリマーを用いないブランクポリマー(ポリマー(4))を壊状のポリマーとて得た。

「は、サービスでは、サー

【0047】実施例2(ボリマー(1)~(4)の評価 ボリマー(1)~(4)をそれぞれすり漬してふかけ、敷格を32~63μmに指えた後、ステンレス製 カラム(長さ50mm、内径4.6mm)に売填し、メ タノールー醋酸の混合溶液で洗浄した。溶粧液として2 のmMパラトルエンスルホン酸・メタノール溶液を用 い、流速距分1.5mL、サンブル検出波長274n m、サンプル濃度1mM、サンブル体性波長274n 、大型アル濃度1mM、サンブル体性20μしという 条件下で保持時間を計測し、アセトンをボイドマーカー として保持機数k、を求めた。

【0048】尚、保持容量k'は、注入したサンプルの 保持時間 t_R 及びアセトンの保持時間 t_0 から次式によ り算出した。

$$[0049]k' = (t_R - t_0)/t_0$$

結果を表1に示す。 【0050】

【表1】

試験物質	アトラジンに対する保持係数 (k ')
ポリマー (1)	11.4
ポリマー (2)	9.4
ポリマー(3)	0.0

0.0

【0051】プロトン遊離基を有するプレポリマーであるメタクリル酸2 - スルホエチルエステルを添加したアトラジンのインプリントポリマー(ポリマー(1))は、鋳型分子を用いたいブランクポリマー(ポリマー

ポリマー(4)

(3.) 新宝が丁を用いないフランクルタマー はりマー (2.2)) に状態し、保持能や向上がみられた。また、プ ロトン遊離基を有するプレポリマーを添加しなかったア レデンのインアリントポリマー (4.3))及 びそのブランクポリマー (オリマー (4.3))は、本溶離 液 (極性溶離液) の使用においては全く保持能を示さないのに対して、ボリマー (1.) 及びポリマー (2.) の様 持係数は各マ 1.1 4.9、9、4 であり、プロン遊離基 を有するプレポリマーとしてメタクリル酸2ースルホエ チルエステルを添加することにより、保持能の著しい向 トがみらわた。

【0052】実施例3[ポリマー(1)及び(3)の加

溶媒分解反応における触媒能評価〕

以下に示す方法によって、ポリマー(1)及び(3)の メタノールによる加密媒介解反応における機嫌能を評価 した。尚、本反応は下記の反応式で示すように、アトラ ジンから最素活性を持たないアトラトンを生成する反応 (無毒化)で書を

【0053】 【化3】

【0054】粒径を32~63µmに揃えた、アトラジンを鋳型とする分解軸媒ポリマー(ポリマー(1))及

びアロトン遊離基を有するアレボリマーを用いない鋳型 ポリマー (ポリマー(3)をそれぞれアセトニトリルで 3回洗浄し、更にクロロホルムで3回洗浄した。乾燥さ せた後、バイアル瓶中にポリマー30mg、500μM アトラジン溶液 (クロロホルム:メタノール=9:1) を加えて室温で2.4時間複拌した、上清1mLを空のバ イアル前に移し、乾固させた後、残留物を1mlのアセ トニトリルー酢酸アンモニウムバッファ(pH6.0. 1 M) に溶解させ、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)により上清中のアトラジンの定量を行っ た。尚、HPLC分析にはカラム(SUPELCO LC-8DB)、 溶雑液(アセトニトリルー酢酸アンモニウムバッファ、 pH6,0、0,1M)を用い、流速毎分1,0mL、 サンプル体積20μLという条件により行った。又、ア トラジンの分解量は残存するアトラジンの量及び分解物 であるアトラトンの量の比較により決定した。結果を表 2に示す。

[0055]

【表2】

試験物質

アトラジン分解量

ポリマー(1) 85% ポリマー(3) 0%

【0056】ポリマー(1)は、アトラジンの分解反応 を触媒し、アトラトンを生成したが、ボリマー(3)で は アトラジンの分解は全く認められなかった。これ は、ポリマー(1)の結合部位に結合したアトラジン を、 近傍にあるプロトン遊離基がプロトン化することに より、メタノールによる求核置換反応を優位に進行させ たためと考えられる。一方、ポリマー(3)では、結合 部位に結合したアトラジンの近傍にプロトン遊離基が存 在しないため、プロトン化されず、結果としてメタノー ルによる求核置換反応が進行しなかったものと考えられ 8.

【0057】従って、ポリマー(1)は、アトラジンの 加溶媒分解反応の触媒として有効であることが示され た。

[0058]

【発明の効果】本発明の、トリアジン化合物を鋳型とす る、トリアジン系農薬又はトリアジン系殺生物剤等のト リアジン化合物の分解触媒ポリマーは、環境中で有害な トリアジン化合物の無毒化に使用できる。

フロントページの締ぎ

(51) Int. Cl. 7 COSF 20/38 識別記号

Fターム(参考) 4D017 AA03 BA04 CA11 CB01 DA01 EA01

> 4G069 AA02 AA08 AA09 BA22A BA22B BA22C BA43C BE08C

BEO9C BE13A BE13B BE13C BE22A BE22B BE22C BE33A BE33B BE33C BE38A BE38B RE38C CAOS CA10 CA11 DAO3 DAO6 FA01Y FR18Y

FA01 FC01 FC02 FC06 4J011 JA07 JA08 JB01 PA43 PB40 PC02 PC07 PC08 QA03 QA13 DA23 DA24 DA32 DA40 DC07

SA76 UA01 UA08 WA10 4J100 AJ02P AJ03P AL080 AL62P AL62R AL63R AL67R BA03R

BA560 BB18P CA04 CA23 DA28 FA03 FA18 FA21

FΙ (参考) COSF 20/38